# Elektrostatische Effekte im Grund- und angeregten Zustand mesomerer Molekel

Verkürzte Fassung der

## INAUGURALDISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
JANOS ZERGÉNYI
aus Sopron (Ungarn)

1962

BASEL 1963
Stehlin AG

# Elektrostatische Effekte im Grund- und angeregten Zustand mesomerer Molekel

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
JANOS ZERGÉNYI
aus Sopron (Ungarn)

BASEL 1963
Stehlin AG

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren C. Grob und Ch. Tamm.

Basel, den 5. Juni 1962

M. Eichler

Dekan

Herrn Janos Zergényi wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 5. Juni 1962 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 5. Juni 1962 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

Elektrostatische Effekte im Grund- und angeregten Zustand mesomerer Molekel

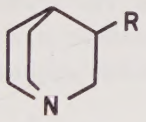
kann eingesehen oder entliehen werden

1. im Institut für Organische Chemie der Universität Basel
2. in der Universitätsbibliothek Basel
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

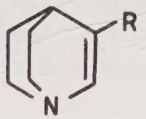
Im Rahmen von Untersuchungen über den induktiven Effekt, die in diesen Laboratorien durchgeführt wurden, beschäftigt sich diese Arbeit mit der Auswirkung des elektrostatischen Effektes auf ungesättigte Systeme bzw. mit der induktiven Wirkung, die solche Systeme ausüben können.

Die Einführung eines elektrischen Dipols in ein Molekül hat die Veränderung seiner Reaktivität zur Folge. Die Wirkung, die vom elektrischen Feld des Dipols auf das Reaktionszentrum ausgeübt wird, bezeichnet man als induktiven oder elektrostatischen Effekt ( Symbol: I). Am einfachsten zu erfassen ist diese Wirkung, wenn sie durch die Anwesenheit verschieden stark elektronegativer Gruppen in einem gesättigten Molekül zustandekommt. Wesentlich komplizierter sind elektrostatische Effekte von ungesättigten mesomeren Systemen.

Wie Renk [1] und Kaiser [2] nachwiesen, sind 3-substituierte Derivate des Chinuclidins (1) bzw. des Dehydrochinuclidins (2) zum Studium solcher Verhältnisse besonders geeignet.




1



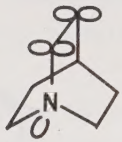

2

| | | | |
|---|---|---|---|
| R = H | a | $COCH_3$ | h |
| $CH_3$ | b | $C_6H_5$ | j |
| $C_2H_5$ | c | $CONH_2$ | k |
| $CH(CH_3)_2$ | d | COOR | l |
| $C(CH_3)_3$ | e | CN | m |
| C=CH | f | $p\text{-}C_6H_4OCH_3$ | n |
| $CH=CH_2$ | g | $p\text{-}C_6H_4N(CH_3)_2$ | o |

Letztere Verbindungen enthalten die formalen Strukturelemente eines Enamins, unterscheiden sich jedoch von den aliphatischen Enaminen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Dies rührt davon her, dass in aliphatischen Enaminen eine Ueberlappung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom und dem $\pi$-Orbital der Doppelbindung auftritt. Es kommt daher zu einer Delokalisierung dieser Elektronen, die wie folgt symbolisiert werden kann:

$$C{=}C\text{-}N \longleftrightarrow \overset{-}{C}\text{-}C{=}\overset{+}{N}$$

Wie die räumliche Darstellung des Dehydrochinuclidins (2) zeigt, kann sich bei dieser Verbindung keine derartige Mesomerie ausbilden, da das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in der Knotenebene der $\pi$-Elektronen liegt [3].




Da somit in den Dehydrochinuclidin-Derivaten (2) eine direkte mesomere Beeinflussung der Basizität des Stickstoffatoms durch das System C=C-R unmöglich ist, muss der Basizitätsunterschied zwischen dem Chinuclidin selbst (1a) und den 3-substituierten Derivaten des Dehydrochinuclidins (2) auf den elektrostatischen Effekt des Systems C=C-R ($I_{C=C-R}$) zurückgehen. Im Falle des unsubstituierten Dehydrochinuclidins (2a) wird dieser Basizitätsunterschied nur vom induktiven Effekt der Doppelbindung ($I_{C=C}$) verursacht. Die Basizität der gesättigten Chinuclidinderivate (1) muss

hingegen eine Funktion des induktiven Effektes der Gruppe R ($I_R$) sein, da auch hier nur eine induktive Beeinflussung möglich ist. (Bei diesen Betrachtungen kann die sterische Wirkung der Substituenten wegen der grossen Entfernung zwischen R und dem basischen Stickstoffatom vernachlässigt werden).

Somit ist die Basizitätskonstante der Dehydrochinuclidinderivate (2) ($pK_2$)* ein Mass für den gesamten induktiven Effekt der Gruppierung C=C-R ($I_{C=C-R}$) und die Basizitätskonstante des Dehydrochinuclidins (2a) ($pK_{2a}$) für den induktiven Effekt der unsubstituierten Doppelbindung. Ferner ist die Differenz $\Delta pK_1$ der Basizitätskonstante der Chinuclidinderivate ($pK_1$) und des Chinuclidins ($pK_{1a}$)

$$\Delta pK_1 = pK_1 - pK_{1a}$$

ein Mass für den induktiven Effekt der Gruppe R über zwei Methylengruppen hinweg.

Nun folgt aus der Resonanztheorie, dass der induktive Effekt des Systems C=C-R nicht die einfache Vektorsumme der induktiven Effekte der einzelnen Teile $I_{C=C} + I_R$ sein kann, vielmehr muss ein zusätzliches Glied ($I_Z$) berücksichtigt werden, das dadurch entsteht, dass die Grenzformeln (I) und (II)

$$\overset{-}{C}-C=\overset{+}{R} \quad (I) \qquad \overset{+}{C}-C=\overset{-}{R} \quad (II) \qquad C=C-R \quad (III)$$

am Grundzustand (III) verschieden stark beteiligt sein können; also:

$$I_{C=C-R} = I_{C=C} + I_R + I_Z$$

Ein positiver Wert von $I_Z$ bedeutet das Vorherrschen der Grenzformel (I) gegenüber der Grenzformel (II), welches die Folge des positiven mesomeren Effektes (+M) der Gruppe R sein muss. Ein negativer Wert von $I_Z$ weist hingegen auf einen negativen mesomeren Effekt (-M) von R hin. Somit haben wir in $I_Z$ ein Mass für den mesomeren Effekt von R.

---

* Die Basen werden in dieser Arbeit durch ihre $pK_A$ Werte, d.h. durch die Aciditätskonstante der konjugaten Säuren charakterisiert. Vergl.[1]

Da die Grössen $I_{C=C-R}$, $I_{C=C}$ und $I_R$ durch die Messung der Konstanten $pK_2$, $pK_{2a}$ und $\Delta pK_1$ bestimmt werden können, ist die Grösse

$$\Delta pK_2 = pK_2 - pK_{2a}$$

ein Mass für den induktiven und mesomeren Gesamteffekt von R:

$$I_R + I_Z = I_{C=C-R} - I_{C=C}$$

und die Grösse

$$\Delta\Delta pK = \Delta pK_2 - \Delta pK_1$$

ein Mass für den mesomeren Effekt der Gruppe R nach der Gleichung:

$$I_Z = I_{C=C-R} - I_{C=C} - I_R$$

Die Tabelle 1 zeigt die $pK_1$, $pK_2$, $\Delta pK_1$, $\Delta pK_2$ und $\Delta\Delta pK$-Werte einiger 3-substituierter Chinuclidinderivate.

Tabelle 1 Basizitätskonstanten einiger 3-substituierter Chinuclidin- ($pK_1$) und Dehydrochinuclidinderivate ($pK_2$) und ihr Differenzen $\Delta pK_2$, $\Delta pK_1$ und $\Delta\Delta pK$

| R | $pK_2$ | $\Delta pK_2$ | $pK_1$ | $\Delta pK_1$ | $\Delta\Delta pK$ |
|---|---|---|---|---|---|
| H | 9,88 | 0,0 | 10,95 | 0,0 | 0,0 |
| $CH_3$ | 10,11 | 0,23 | 10,91 | -0,04 | 0,27 |
| $C_2H_3$ | 10,16 | 0,28 | 10,94 | -0,01 | 0,29 |
| $C(CH_3)_3$ | 10,26 | 0,38 | 11,02 | 0,07 | 0,31 |
| $CH=CH_2$ | 9,19 | -0,69 | 10,34 | -0,61 | -0,08 |
| $C_6H_5$ | 9,10* | -0,78 | 10,23* | -0,72 | -0,06 |
| $C\equiv CH$ | 7,85 | -2,03 | 9,31 | -1,64 | -0,39 |
| $CONH_2$ | 7,32* | -2,56 | 9,67* | -1,28 | -1,28 |
| $COOCH_3$ | 7,17* | -2,71 | 9,40* | -1,55 | -1,16 |
| CN | 5,84* | -4,04 | 7,81* | -3,14 | -0,90 |
| $COCH_3$ | 7,22 | -2,66 | 9,67 | -1,28 | -1,38 |
| p-$C_6H_4OCH_3$ | 9,23* | -0,65 | 10,23* | -0,72 | 0,07 |
| p-$C_6H_4N(CH_3)_3$ | 9,39* | -0,49 | 10,29* | -0,66 | 0,27 |

(Die mit * bezeichneten Werte sind der Dissertation von A. Kaiser [2] entnommen).

Die Basizitätsmessung der besprochenen Chinuclidinderivate ermöglicht es also, den mesomeren und den induktiven Effekt einer Gruppe getrennt zu bestimmen. Natürlich ist diese Methode nicht sehr exakt, weil bei den oben angestellten Betrachtungen eine Reihe von Vereinfachungen getroffen wurden. So sind unter anderen der sterische Effekt des Substituenten sowie der Unterschied zwischen dem räumlichen Aufbau des Chinuclidin- und Dehydrochinuclidingerüstes vernachlässigt worden.

Eine ähnliche Auftrennung des Gesamteffektes einer Gruppe in induktive und mesomere Anteile wurde bei p-substituierten Benzolderivaten von Taft [4] durchgeführt. Auf die Reaktionen solcher Verbindungen lässt sich die Hammett-Gleichung [5] anwenden. Diese verknüpft bei zahlreichen Reaktionen die Gleichgewichts-bzw. Geschwindigkeitskonstanten der substituierten aromatischen Verbindungen mit den entsprechenden Konstanten der zugehörigen unsubstituierten Verbindungen durch folgende Beziehungen:

$$\log \frac{k}{k_o} = \varrho \sigma_p \qquad \log \frac{K}{K_o} = \varrho \sigma_p$$

Dabei bedeuten k und K die Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstanten der substituierten, $k_o$ und $K_o$ die entsprechenden Konstanten der unsubstituierten Verbindung. Die Substituentenkonstante $\sigma_p$ hängt nicht vom Reaktionstyp, sondern nur von der Natur des Substituenten ab. Die Konstante $\varrho$ ist ein Mass für die Ansprechbarkeit der Reaktion auf Substituenteneinflüsse, ist also nur von der Natur der Reaktion abhängig.

Die Hammett'sche $\sigma_p$ Konstante ist eine Masszahl für den gesamten induktiven und mesomeren Effekt des Substituenten. Ihre Auftrennung in eine induktive und eine mesomere Komponente gelang Taft [4]. Er leitete aus der Reaktivität aliphatischer Verbindungen Masszahlen $\sigma_I$ für den induktiven Effekt einer Reihe von Substituenten ab. Den auf den mesomeren Effekt entfallenden Teil $\sigma_R$ der experimentellen $\sigma_p$-Konstanten

berechnete er aus der Gleichung

$$\sigma_R = \sigma_P - \sigma_I$$

Die Masszahlen des induktiven, mesomeren und des Gesamteffektes nach Taft können nun mit den entsprechenden Zahlen verglichen werden, die aus den Basizitätsmessungen der Chinuclidinderivate erhalten wurden. In den Diagrammen I-III sind die Hammett-Taftschen Konstanten gegen die entsprechenden pK-Werte aufgetragen.

Diagramm I. $\Delta pK_2$ Werte der Dehydrochinuclidinderivate in Funktion der Hammett'schen $\sigma_p$ Konstanten.

DIAGRAMM I

R= 1. H
2. $C(CH_3)_3$
3. $CH_3$
4. $C_6H_5$
5. $COCH_3$
6. COOR
7. CN

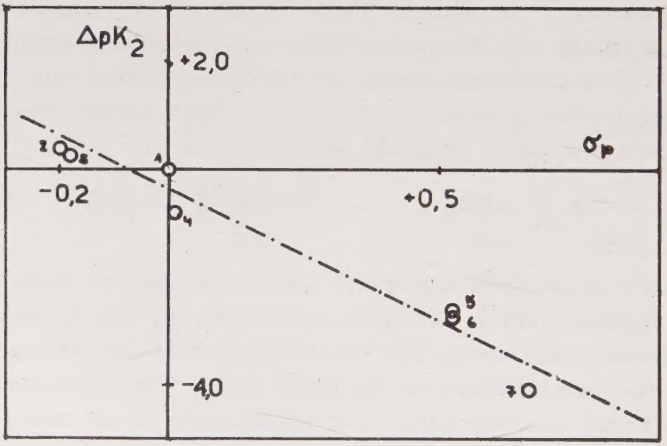


Diagramm II. $\Delta pK_1$ Werte der Chinuclidinderivate in Funktion der Taftschen $\sigma_I$ Konstanten

DIAGRAMM II

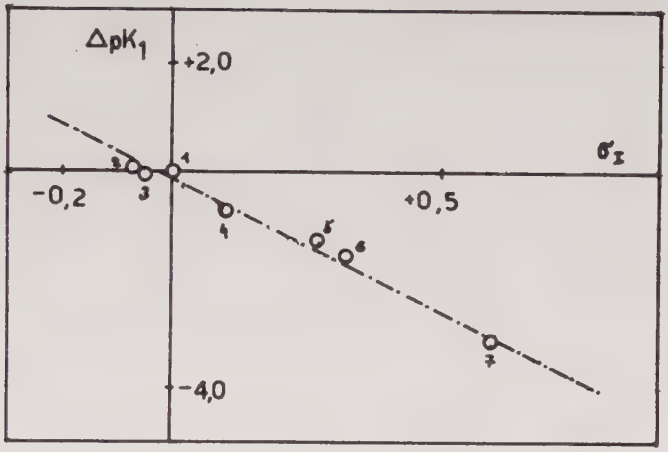
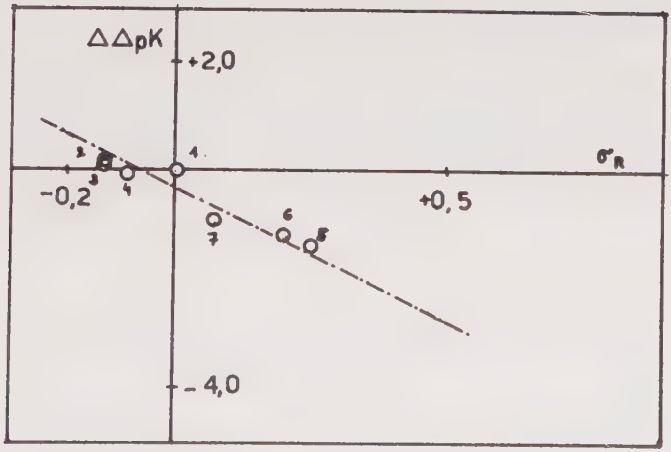



Diagramm III. $\Delta\Delta pK$ Werte in Funktion der Taftschen $\sigma_R$ Konstanten

DIAGRAMM III



In allen Diagrammen erkennt man, abgesehen von einer bei der Anwendung der Hammett-Gleichung nicht ungewöhnlichen Streuung, einen linearen Zusammenhang. Die Gleichungen der Geraden sind

(1) $pK_2 = -5,0\ \sigma_p - 0,3$
(2) $pK_1 = -5,0\ \sigma_I - 0,1$
(3) $pK = -5,0\ \sigma_R - 0,3$

Trotz der beschränkten Genauigkeit werden einige interessante Folgerungen der Taftschen Resultate durch die Messungen in der Dehydrochinuclidin-Reihe bestätigt. So z.B. zeigen beide Messmethoden übereinstimmend, dass die Estergruppe einen stärkeren induktiven Effekt besitzt als die Acetylgruppe, wahrscheinlich, weil erstere zwei stark elektronegative Sauerstoffatome enthält. Der mesomere Effekt des Esters bleibt dagegen hinter dem der Acetylgruppe zurück. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Mesomerie der Estergruppe die Mesomerie innerhalb der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estergruppe zum Teil unterdrückt. Dem grösseren -I-Effekt der Estergruppe steht ein grösserer -M-Effekt der Ketogruppe gegenüber. So ist der Gesamteffekt der beiden Substituenten ungefähr gleich.

Eine besondere Stellung in der Messreihe nehmen die Alkylsubstituenten ein. Für die elektronenliefernde Wirkung dieser Gruppen werden zwei Mechanismen diskutiert:

1. der induktive Effekt, eine Folge der Zunahme der Polarisierbarkeit mit der Grösse der Alkylgruppen, der in der Reihenfolge

$$CH_3 < C_2H_5 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$$

zunimmt [6].

2. der Hyperkonjugationseffekt [7], der die Folge einer Art Konjugation zwischen einem ungesättigten System und den C-H Bindungselektronen von Alkylsubstituenten ist und demzufolge die umgekehrte Reihenfolge zeigen sollte. In der Literatur findet man zahlreiche Beispiele für beide Reihenfolgen. Die in gewissen Fällen von tert. Butyl zu

Methyl zunehmende elektronenliefernde Wirkung wird jedoch auch ohne die Annahme der Hyperkonjugation erklärt [8].

Die aus der Basizität der 3-Alkyl-chinuclidinderivate abgeleiteten Konstanten lassen die folgenden Zusammenhänge erkennen: (Vergl. Tabelle 1)

1. Die mit dem induktiven Effekt der Alkylgruppen in Zusammenhang stehenden $\Delta pK_1$-Werte nehmen von Methyl zu tert. Butyl etwas zu. Dabei stimmen jedoch die Werte von 3-Methyl und 3-Aethylchinuclidin mit dem $\Delta pK_1$ der unsubstituierten Verbindung innerhalb der Fehlergrenze (ca. 0,05 Einheiten) überein. Nur der Unterschied zwischen Chinuclidin und der tert. Butylverbindung liegt ausserhalb der Fehlergrenze.

| | $H \sim CH_3$ | $\sim C_2H_5$ | $< C(CH_3)_3$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta pK_1$ | 0,0 -0,04 | -0,01 | 0,07 |

Die beobachteten Unterschiede sind wahrscheinlich deshalb so klein, weil der induktive Effekt der Alkylgruppen nur ein Polarisationseffekt ist [6]. Bei den 3-Alkylchinuclidinen ist das einzige polarisierend wirkende Zentrum das Stickstoffatom, dessen elektrostatische Wirkung wegen der beträchtlichen Entfernung gering ist. Die Alkylgruppe wird also zu einem sehr schwachen induzierten Dipol, der wiederum die Basizität nur wenig beeinflusst.

2. Anders ist die Lage in der 3-Alkyl-dehydrochinuclidin-Reihe. Die $\Delta pK_2$ Werte zeigen eine ausgeprägte induktive Reihenfolge:

| | $H <$ | $CH_3 <$ | $C_2H_5 <$ | $C(CH_3)_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta pK_2$ | 0,0 | 0,23 | 0,28 | 0,38 |

In diesen Verbindungen ist die Alkylgruppe an ein stark elektronegatives $sp^2$-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden. Dieses induziert einen starken Dipol in der Alkylgruppe, der seinerseits die Basizität des Stickstoffatoms stark beeinflusst. Die Wirkung des I-Effektes der Alkylgruppen auf die

Basizität ist also in den Dehydrochinuclidinderivaten viel grösser als in den Chinuclidinderivaten. Die auf Seite 3 gemachte Feststellung, dass die Grösse $\Delta\Delta pK$ nur vom mesomeren Effekt der Gruppe R abhängig ist, trifft jedoch nur zu, wenn der I-Effekt des Substituenten im gesättigten und ungesättigten Chinuclidinderivat gleich gross ist. Dies ist jedoch bei den Alkylsubstituenten nicht der Fall, vielmehr ist der I-Effekt der Alkylgruppe im ungesättigten Derivat wesentlich grösser als im gesättigten. Die gefundenen positiven $\Delta\Delta pK$ Werte zeigen also nicht den Hyperkonjugationseffekt der Alkylgruppen, sondern die Zunahme ihres I-Effektes an. Dies zeigt sich auch darin, dass die $\Delta\Delta pK$ Werte in der Reihenfolge

| | $CH_3$ | $<$ $C_2H_5$ | $<$ $C(CH_3)_3$ |
|---|---|---|---|
| $\Delta\Delta pK$ | 0,27 | 0,29 | 0,31 |

schwach zunehmen. Wenn die Hyperkonjugation die Ursache der positiven $\Delta\Delta pK$ Werte wäre, würde man die entgegengesetzte Reihenfolge und bei den tert. Butylderivaten $\Delta\Delta pK=0$ erwarten, denn die tert. Butylgruppe besitzt keine zur Hyperkonjugation befähigten C-H Bindungen. Die Annahme, dass die C-C Hyperkonjugation stärker wirkt als die C-H Hyperkonjugation, mit der Taft [4] die gleiche Erscheinung bei seinen $\sigma_R$ Werten erklärt, ist unwahrscheinlich, da sie gegen die Befunde verstossen würde, die zur Aufstellung der Hyperkonjugationstheorie führten.

Elektrostatische Effekte bei der Lichtabsorption mesomerer Systeme.

Die Wellenlänge $\lambda$ der Lichtabsorption einer Verbindung wird durch die Gleichung

$$\Delta E = h \frac{c}{\lambda}$$

bestimmt, wobei h die Plancksche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und $\Delta E$ den Energieunterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand bedeuten.

Die Lichtabsorption einfacher mesomerer Systeme wurde von Mulliken [9] gedeutet. Er stellte die Theorie auf, dass die bei der Lichtabsorption entstehenden angeregten Zustände mesomerer Molekel stark polar sind. In symmetrischen Systemen kann eine Polarisierung in allen Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen. Ist hingegen die Elektronenverteilung des Systems bereits im Grundzustand polar, so wird die Polarität im angeregten Zustand erhöht.

Der experimentelle Nachweis dieser Theorie ist wiederum mit 3-substituierten Dehydrochinuclidinen möglich. [1), 2)] Sowohl in den freien Basen (2) als auch in den entsprechenden quaternären Salzen wirkt wegen der Abwesenheit der Enaminresonanz das System C=C-R allein als Chromophor. Eine Aenderung der Lichtabsorption beim Uebergang von der Base zum Salz kann daher nur eine Folge des elektrostatischen Effektes der positiven Ladung am Stickstoffatom sein. Sind Grund- und angeregter Zustand des Systems unpolar, so wird ihr Energieinhalt durch den elektrostatischen Effekt der positiven Ladung in gleicher Weise beeinflusst. Somit bleiben $\Delta E$ und $\lambda$ unverändert. (Dies trifft natürlich nur in erster Näherung zu. Die Wirkung des elektrostatischen Effektes auf ein unpolares $\pi$-Elektronensystem wird von Walsh diskutiert [10)]). Viel grösser ist die Beeinflussung der Lichtabsorption durch die benachbarte positive Ladung, wenn das mesomere System eine unsymmetrische Elektronenverteilung besitzt, welche dadurch stabilisiert bzw. destabilisiert wird. Da jedoch der angeregte Zustand polarer sein muss, wird dessen Energieinhalt stärker beeinflusst als derjenige des Grundzustandes, also $\Delta E$ und $\lambda$ ändern sich.

In der Tabelle 2 sind die molaren Extinctionen und Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Dehydrochinuclidinbasen und ihren Methoperchloraten angegeben.

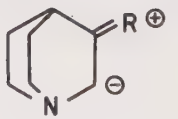
Tabelle 2. Wellenlängen und Extinctionen der Absorptionsmaxima einiger Dehydrochinuclidinderivate und ihrer Methoperchlorate, oberhalb 200 mμ in Aethanol, unterhalb in Acetonitril aufgenommen.

| | Base | | Salz | | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| R | λ | log ε | λ | log ε | |
| H | 184 mμ | 3,95 | 179 mμ | 3,66 | -5 mμ |
| $CH_3$ | 186 | 3,85 | 183 | 3,88 | -3 |
| $C_2H_5$ | 187 | 3,89 | 184 | 3,86 | -3 |
| $C(CH_3)_3$ | 186 | 3,97 | 183 | 3,92 | -3 |
| $CH=CH_2$ | 226 | 4,20 | 223 | 4,30 | -3 |
| $C_6H_5$ | 249* | 4,06* | 247* | 4,18* | -2 |
| C≡CH | 225 | 4,03 | 223 | 4,04 | -2 |
| $COCH_3$ | 225 | 4,02 | 213 | 4,02 | -12 |
| p-$C_6H_4N(CH_3)_2$ | 295* | 4,33* | 313* | 4,33* | +18 |
| p-$C_6H_4OCH_3$ | 260* | 4,28* | 268* | 4,28* | ±8 |

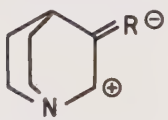
(Die mit * bezeichneten Werte sind der Dissertation von A. Kaiser entnommen).

Eine Diskussion der Spektren ergibt folgende Resultate:

1. Bei den Verbindungen mit schwach polaren bzw. unpolaren Gruppen C≡C-R (2a, 2f, 2g, 2j) findet man nur eine ganz geringe Aenderung der Absorption beim Uebergang von der Base zum Salz, wie das theoretisch vorhergesagt wurde.



IV



V

2. Bei den Verbindungen (2n) und (2.o), bei denen wegen des +M-Effektes des Substituenten die Grenzformel (IV) bevorzugt ist, findet man in Uebereinstimmung mit der Theorie

eine bathochrome Verschiebung im Salz gegenüber der Base. (Der polarere angeregte Zustand wird im Salz stabilisiert, deshalb wird $\Delta E$ kleiner und $\lambda_{max}$ nach längeren Wellen verschoben).

3. Auch 3-Acetyl-dehydrochinuclidin (2h) besitzt eine unsymmetrische Elektronenverteilung des mesomeren Systems, wobei jedoch die Grenzformel (V) bevorzugt ist. Im Gegensatz zu (2n) und (2.o) sollte also diese Verbindung bei längeren Wellen absorbieren als ihr Methosalz. Auch diese Voraussage wird durch das Experiment bestätigt.

4. Die Messung der Absorptionsmaxima der 3-Alkyl-dehydrochinuclidine und ihrer Methosalze bringt keine neuen Erkenntnisse über den Einfluss der Alkylgruppen auf die Lichtabsorption. Die Einführung dieser Substituenten verursacht sowohl beim Dehydrochinuclidin wie auch beim entsprechenden Methosalz eine bathochrome Verschiebung. Dieser Effekt ist bei den Salzen etwas grösser, vermutlich, weil der induktive Effekt der Alkylgruppen durch die polarisierende Wirkung der positiven Ladung am Stickstoffatom verstärkt wird. Die durch die einzelnen Alkylgruppen verursachten Verschiebungen zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede. Auf Grund dieser Messungen muss also angenommen werden, dass die elektronenliefernde Wirkung der Alkylgruppen im angeregten Zustand ungefähr gleich gross ist wie im Grundzustand.

Literatur:


1. Diss. E. Renk, Basel 1954
2. Diss. A. Kaiser, Basel 1958
3. Vergl. B.M. Webster, Rec.Trav.chim. Pays-Bas 71, 1195 (1952)
4. R.W. Taft jr., J.Amer.chem.Soc.79, 1045 (1957)
   R.W. Taft jr. in M.S. Newmann, Steric Effects in org. Chem. New York 1956 S. 556
5. L.P. Hammett, J.Amer.chem.Soc.59, 96 (1937)
   vergl. HH. Jaffe, Chem.Rew.53, 191 (1953)
   D.H. McDaniel & H.C. Brown, J.org.Chem.23, 420 (1958)
6. H. Staab, Einf. in die theor. org. Chem.,Verlag Chemie, 1959, Seite 560
7. J.W. Baker, W.S. Nathan, J.chem.Soc.1935, 1844
   J.W. Baker, Hyperkonjugation, Oxf.Un.Press, (1952)
8. W.M. Schubert, R.G. Minton, J.Amer.chem.Soc.82, 6188 (1960)
9. R.S. Mullikan, H.chem.Physics 7, 14, 20, 364 (1939)
10. A.D. Walsh, Ann. Rep.Progr.Chem.44, 32 (1947)


Die vorliegende Arbeit wurde in den Laboratorien des Institutes für Organische Chemie der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. Grob ausgeführt. Ich danke Herrn Prof. Grob für seine stete Hilfsbereitschaft und sein reges Interesse.

## Curriculum vitae.

Als Sohn des Dr. Tibor Zergényi, Arzt, von Sopron und der Erzsébet, geb. Hering, wurde ich, Janos Zergényi, am 13. März 1937 in Sopron, Ungarn, geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Sopron absolvierte ich das Gymnasium in Sopron, wo ich im Jahre 1955 die Matura bestand. Im Herbst 1955 immatrikulierte ich mich an der Universität Veszprém.

Im Herbst 1956 verliess ich Ungarn. Im Sommersemester 1957 wurde ich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel immatrikuliert. Nach bestandenem anorganischen Vorexamen absolvierte ich das organisch-chemische Praktikum. Während dieser Zeit bestand ich die Nebenfachprüfungen in Physik und physikalischer Chemie. Ein Nebenfach wurde mir auf Grund meiner in Ungarn abgelegten Prüfungen erlassen.

Nach bestandenem Vorexamen in organischer Chemie und in Farbenchemie begann ich die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob an der Organisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel.

Im Verlauf meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

E. Batschelet, E. Baumgartner, E. Bodor, M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, L. Fejes-Toth, C.A. Grob, F. Grün, H. Huber, P. Huber, W. Kuhn, H. Labhart, E. Miescher, H. Mohler, B. Prijs, T. Reichstein, Ch. Tamm, E. Varga und R. Wizinger.